



⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 79104178.3

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: F 16 L 11/11, F 02 M 37/00,  
B 32 B 1/08

⑯ Anmeldetag: 29.10.79

⑯ Priorität: 02.11.78 DE 2847423  
20.02.79 DE 2906397

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230  
Frankfurt/Main 80 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.05.80  
Patentblatt 80/10

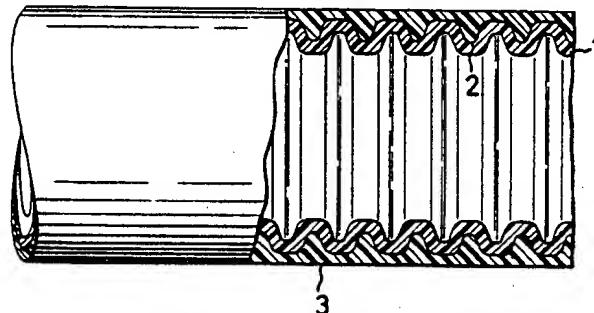
⑯ Erfinder: Gübitz, Franz, Am Reitplatz 1, D-6233  
Kelkheim (Taunus) (DE)  
Erfinder: Orth, Rolf, Weilbacher Strasse 15, D 6093  
Flörsheim am Main (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL SE

⑯ Kraftstoffleitung aus Kunststoffverbundsystem sowie diese enthaltende Vorrichtungen.

⑯ Gegenstand der Erfindung ist eine Kraftstoffleitung aus einem flexiblen, thermoplastischen Kunststoffverbundsystem, wobei ein inneres Kunststoff-Wellrohr aus Polyoxy-methylen oder thermoplastischem Polyester mit einem äußeren Kunststoff-Mantelrohr aus Weich-Polyvinylchlorid umhüllt ist.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Vorrichtungen, welche diese Kraftstoffleitung enthalten.



EP 0 010 751 A1

Kraftstoffleitung aus Kunststoffverbundsystem sowie diese  
enthaltende Vorrichtungen

---

Es ist bekannt im Motorfahrzeugbau für die Zuleitung von Kraftstoff zum Verbrennungsmotor anstelle von Metallrohren, Kunststoffrohre einzusetzen. Als geeignete Kunststoffe haben sich beispielsweise Polyamid 66 (PA 66), Polyamid 5 6 (PA 6), Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 12 (PA 12) erwiesen. Die Anforderungen an Rohre, bestehend aus diesen Kunststoffen, sind in DIN 73378 (Rohre aus Polyamid für Kraftfahrzeuge) niedergelegt. Trotz der im allgemeinen guten Eigenschaften weisen Polyamid-Rohre einige Nachteile 10 auf. So haben Rohre aus PA 66 und PA 6 die notwendige Zähigkeit nur bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt, der von der Umgebungstemperatur abhängig ist. Sinkt der Feuchtigkeitsgehalt unter einen bestimmten Wert, fällt die Zähigkeit ab und die Rohre können gegen mechanische Beanspruchung anfällig werden. Auch bei niedrigen Temperaturen 15 kann das Verhalten gegen Stoß- und Schlagbeanspruchung ungünstig beeinflußt werden. Gegen die Einwirkung von Batteriesäure sind Rohre aus Polyamid nicht beständig. Rohre aus PA 66 und PA 6 sind außerdem nicht im Kontakt 20 mit zinkhaltigen Teilen unter Streusalzeinwirkung und mit anderen Zink-Ionenbildnern verwendbar. Bei engen oder ungünstigen Biegeradien müssen Polyamid-Rohre mit geeigneten Vorrichtungen bei höheren Temperaturen der Biegung entsprechend geformt werden. Mechanische Einwirkungen 25 z.B. bei Fahrzeugunfällen können die verhältnismäßig starren Rohre beschädigen. Weiterhin sind Polyamid-Rohre gegen Kraftstoffgemische, die höhere Anteile an Methanol enthalten, nicht oder nur bedingt beständig. Im Falle einer Flammeinwirkung haben die Polyamidrohre nur eine 30 relativ kurze Widerstandszeit bis zum Austreten von Kraftstoff, da sie einschichtig hergestellt sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kraftstoff-

leitungen aus thermoplastischem Kunststoff für Vorrichtungen mit Verbrennungsmotoren bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindestens überwiegend nicht aufweisen, und die insbesondere

5 gegen methanolhaltige Kraftstoffe beständig sind.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Kraftstoffleitung aus einem flexiblen, thermoplastischen Kunststoffverbundsystem besteht, bei dem ein
- 10 inneres Kunststoff-Wellrohr aus Polyoxymethylen (POM) oder aus thermoplastischem Polyester mit einem äußeren Kunststoff-Mantelrohr aus Weich-Polyvinylchlorid (PVC) umhüllt ist.
- 15 Fernerhin betrifft die Erfinlung Vorrichtungen, welche diese Kraftstoffleitung enthalten.

Das innere Rohr der Kraftstoffleitung besitzt erfundungsgemäß eine zentrische Wellenprofilierung, die rechtwinklig zur Rohrlängsachse oder schraubenförmig dazu verläuft.

Das erfundungsgemäße Verbundrohr zeigt eine gute Flexibilität bei gleichzeitig hoher Härte und Zähigkeit in einem Temperaturbereich von etwa -40°C bis ca. 100°C. Das innen liegende Wellrohr aus POM oder aus thermoplastischem Polyester ist dabei gegen alle Kraftstoffarten für Verbrennungsmotoren beständig, während das äußere Mantelrohr aus Weich-PVC von außen einwirkenden aggressiven Chemikalien wie z.B. Batteriesäure, chlorhaltigen Streusalzen, phosphorsäurehaltigen Metallbehandlungsmitteln und dergleichen widersteht. Die sehr gute Flexibilität des Verbundsystems erlaubt ein Verlegen auch in engen Biegeradien ohne eine Wärmebehandlung, und die Sicherheit gegen Bruch bei mechanischer Belastung ist wesentlich erhöht. Durch das bei dem Verbundrohr außen liegende PVC-Rohr wird ein zusätzlicher Schutz der

- 3 - 001075

eigentlichen Kraftstoffleitung gegen mechanische und Witterungseinflüsse erreicht. Weiterhin verzögert die Schwerentflammbarkeit des PVC-Mantelrohres bei einer Flammeinwirkung die Zerstörung der eigentlichen Kraftstoffleitung.

Das innere Wellrohr besteht, wie erwähnt, erfindungsgemäß aus dem üblichen Polyoxymethylen oder aus dem üblichen thermoplastischen Polyester.

10

Polyoxymethylene, die erfindungsgemäß für die Herstellung des Wellrohres verwendet werden können, sind Homopolymere des Formaldehyds oder eines cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, z.B. Trioxan, dessen Hydroxylendgruppen chemisch, z.B. durch Veresterung oder Verätherung, gegen Abbau stabilisiert sind. Weiterhin umfaßt der Begriff Polyoxymethylene erfindungsgemäß auch Copolymeren des Formaldehyds oder eines cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise Trioxan, wobei die Copolymeren neben Oxmethyleneinheiten in der Hauptvalenzkette Oxyalkyleneinheiten mit mindestens zwei, bevorzugt zwei bis acht und speziell zwei bis vier benachbarten Kohlenstoffatomen, aufweisen und primäre Alkoholendgruppen besitzen. Der Comonomerenanteil in den Copolymeren beträgt zweckmäßiger weise 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

Als Verbindungen, die für die Copolymerisation mit Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise Trioxan, geeignet sind, werden vor allem cyclische Äther, vorzugsweise mit 3, 4 oder 5 Ringgliedern und/oder cyclische Acetaie, vorzugsweise Formale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und/oder lineare Polyacetale, vorzugsweise Polyformale verwendet.

35 Als Cyclische Äther kommen vor allem Epoxide, z.B. Äthylenoxid und Propylenoxid in Frage.

Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen  $\alpha,\omega$ -Diolen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z.B. Glykolformal (1,3-Dioxolan), Propandiolformal (1,3-Dioxepan), und Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan).

Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder 10 Copolymeren der vorstehend definierten cyclischen Acetale als auch lineare Kondensate aus aliphatischen oder cycloaliphatischen  $\alpha,\omega$ -Diolen mit aliphatischen Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd. Insbesondere werden Homopolymere cyclischer Formale von aliphatischen  $\alpha,\omega$ -Diolen mit 2 bis 15 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verwendet, z.B. Poly(1,3-dioxolan), Poly(1,3-dioxan) und Poly(1,3-dioxepan).

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxyethylene sind 20 makromolekular und besitzen vorzugsweise eine lineare Struktur. Die Werte ihrer reduzierten spezifischen Viskosität (RSV), gemessen bei 140°C an einer 0,5 gewichtsprozentigen Lösung des Polymeren in  $\gamma$ -Butyrolacton, das 25 2 Gew.-% Diphenylamin als Stabilisator enthält, betragen 0,30 bis 3,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0, vorzugsweise 0,5 bis 2 dl/g. Die Kristallitschmelzpunkte der vorgenannten Polyoxyethylene liegen im Bereich von etwa 150° bis 180°C.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyoxyethylene enthalten zweckmä<sup>ß</sup>igerweise übliche Stabilisatoren, wie beispielsweise in der DE-OS 2.043.498 beschrieben.

Als thermoplastischer Polyester, der erfindungsgemäß für die Herstellung des Wellrohres verwendet werden kann, eignet sich vorzugsweise ein Polyalkylenterephthalat, insbesondere Polybutylenterephthalat. Es können aber auch 5 beispielsweise Polyäthylenterephthalat oder Polycyclohexan-1,4-dimethylolterephthalat verwendet werden.

Geeignet sind ferner Polyester, die als Säurekomponente neben Terephthalsäure bis zu 15 Mol.-%, vorzugsweise 10 bis zu 5 Mol.-% anderer aromatischer oder aliphatischer Dicarbonsäuren, wie z.B. Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure oder Andipinsäure, oder als alkoholische Komponente neben Butandiol-(1,4) bzw. Äthylenglycol bis zu 30 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 15 Mol.-%, anderer aliphatischer, gemischt aliphatischer-aromatischer oder cycloaliphatischer Diole, wie z.B. Propandiol-1,3, 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Di-/4-oxyphenyl7-2,2-propan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, oder bis zu 1 % Tetrole, z.B. 1,1,4,4-Tetramethylol-20 cyclohexan enthalten. Auch Polyester aus Oxykarbonsäuren können verwendet werden. Die Polyester sollen zweckmäßigerweise eine reduzierte spezifische Viskosität (gemessen an einer 1 %igen Lösung in Phenol/Tetrachloräthan 60:40 bei 25°C) zwischen 0,6 und 2,0 dl/g, vor-25 zugsweise zwischen 0,9 und 1,6 dl/g haben.

Zur Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit können an sich bekannte Nukleierungsmittel wie beispielsweise Erdalkalcarbonate, Metalloxyde, Silikate, Metallsalze von 30 Carbonsäuren dem Polyestergranulat vor der Extrusion in Mengen von 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester, zugesetzt werden. Gegebenenfalls kann der Polyester noch andere der bekannten Zusatzstoffe enthalten.

35

Das äußere Rohr des Verbundsystems als Kraftstoffleitung besteht aus weichgemachtem PVC. Unter "PVC" im Sinne der

Erfindung sind Vinylchlorid-Homo-, Co- oder Ppropf-polymerisate mit einem Gehalt von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% und insbesondere 85 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymerisat, an polymerisiertem Vinylchlorid 5 zu verstehen, die nach den bekannten Verfahren hergestellt werden. Der K-Wert beträgt vorzugsweise 55 bis 75.

Unter den Begriff "PVC" fallen erfindungsgemäß weiterhin auch Mischungen der obigen Vinylchlorid-Polymerisate mit 10 anderen Polymeren, wie beispielsweise Polyacrylate, wobei der Gehalt an Vinylchlorid-Polymerisat mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Weich-PVC enthält im 15 allgemeinen 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, eines üblichen, vorzugsweise unbrennabaren Weichmachers, wie beispielsweise Trikresylphosphat und/oder Trichloräthylphosphat.

20 Weiterhin enthält das erfindungsgemäße PVC noch übliche Stabilisatoren wie organische Zinnverbindungen, Salze der Erdalkalimetalle, sowie von Zink, Cadmium oder Blei mit aliphatischen Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren, basische und neutrale Bleisalze anorganischer Säuren, wie 25 Schwefel-, Phosphor oder phosphorige Säure, Epoxyverbindungen und Ruß oder Mischungen dieser Verbindungen. Die Mengen betragen zweckmäßigerweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf PVC.

30 Schließlich kann auch das PVC noch andere bekannte Zusatzstoffe wie Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, flammhemmende Mittel etc., wie etwa in der DE-OS 2.617.497 beschrieben, enthalten.

35 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Kunststoffverbindungssystems erfolgt in der Weise, daß zunächst das Wellrohr hergestellt und danach dann das Mantelrohr aufgebracht wird.

Zur Herstellung des Wellrohrs können Vorrichtungen dienen, wie sie zum Beispiel in der DE-AS 1.255.292 oder der DE-OS 2.104.294 beschrieben sind. Das aus der Extruderdüse in warmplastischen Zustand austretende Rohr wird 5 dabei durch sich mitbewegende Hohlformen unter Einwirkung von Innendruck mit der Wellenprofilierung versehen. Wenn die Wellenprofilierung unterbrochen werden soll, z.B. durch glatte Bereiche oder Muffen, besitzen einzelne Hohlformenglieder entsprechende andere Innenkonturen.

10

Die Aufbringung des Mantelrohres aus Weich-PVC auf das Wellrohr wird gleichfalls nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, indem z.B. das Wellrohr in den Querspritzkopf eines Extruders geführt und mit der Schmelze des 15 Weich-PVC ummantelt wird. Durch Variation der Extrusionsbedingungen, z.B. der Abzugsgeschwindigkeit, kann die Dicke des Mantelrohres, sowie die Anpassung an die Konturen des Wellrohres beliebig geregelt werden. Es ist auch möglich, das PVC-Mantelrohr nach dem bekannten Wickel- 20 verfahren aufzubringen, indem z.B. ein noch im warmplastischen Zustand befindliches extrudiertes PVC-Band mit Unterstützung von Heißluft um das Wellrohr gewickelt und verschweißt wird.

25 Für die Wanddicke des Wellrohrs sind im allgemeinen 0,5 bis 1,5 mm und für die des Mantelrohres 0,5 bis 2,0 mm ausreichend.

In den anliegenden Zeichnungen ist das erfindungsgemäße 30 Kunststoffverbundsystem beispielhaft dargestellt.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Ausgestaltungsform, in der die Wellentäler (2) des POM- bzw. Polyester-Well- 35 rohrs (1) durch das PVC-Mantelrohr (3) voll ausgefüllt sind.

In Figur 2, sind diese Wellentäler (2) nur teilweise ausgefüllt.

5 Beispiel 1:

Ein mit 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-tert.butylphenol] wärmestabilisiertes Copolymerisat aus Trioxan mit 4 Gew.-% 1,3-Dioxolan mit der Dichte  $1,41 \text{ g/cm}^3$ , einer reduzierten spezifischen Viskosität von 1,1 dl/g und einem Kristallit-schmelzbereich von 163°C bis 167°C wurde nach bekannten Verfahren zu einem Rohr extrudiert und durch sich mitbewegende Hohlformen mit einer Wellenprofilierung versehen. Die Wanddicke des Wellrohres betrug 0,7 mm und der Innen-durchmesser 7 mm.

Dieses Wellrohr wurde in den Querspritzkopf eines Extruders eingeführt und mit einem Weich-PVC der Zusammensetzung

20	65	Gewichtsteile Polyvinylchlorid K-Wert 70
	33	" Trikresylphosphat
	2	" Epoxyweichmacher
	1	" Barium-Cadmium-Stabilisator (fest)
25	0,1	" Esterwachs
	0,1	" Stearinsäure
	0,5	" Ruß

kontinuierlich ummantelt. Das Mantelrohr aus Weich-PVC hatte eine Wanddicke von 1 mm und umhüllte das Wellrohr fugenlos.

Die nach dem Beispiel als Verbundsystem hergestellte Kraftstoffleitung entsprach allen Anforderungen, die nach DIN 73378 an "Rohre aus Polyamid für Kraftfahrzeuge" gestellt werden. Ihr kleinster Biegeradius betrug 2 cm.

Die Kraftstoffleitung des Beispiels war gegen alle bekannten Kraftstoffarten einschließlich methanolhaltiger oder Rein-Methanol beständig. Durch die ausgezeichnete Flexibilität der als Verbundsystem aufgebauten Kraftstoffleitung ergab sich eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit gegen alle bei Einsatz in Kraftfahrzeugen auftretenden Belastungen auch unter extremsten Beanspruchungsbedingungen. Die Stabilisierung des PVC-Mantelrohres verbunden mit einer Schwarzeinfärbung durch Ruß ergab eine optimale Witterungs- und UV-Beständigkeit des Verbundrohres, bei gleichzeitiger sehr guter Chemikalienbeständigkeit, speziell gegen Batteriesäure. Die Standzeit der so hergestellten Kraftstoffleitung bei Flammeinwirkung bis zum Undichtwerden der Leitung war durch das schwer entflammable PVC-Mantelrohr gegenüber gebräuchlichen Kunststoff-Kraftstoffleitungen wesentlich erhöht.

### Beispiel 2

Ein Polybutylenterephthalat mit der Dichte  $1,315 \text{ g/cm}^3$ , einer reduzierten spezifischen Viskosität von  $1,36 \text{ dl/g}$  und einem Kristallitschmelzbereich von  $220$  bis  $225^\circ\text{C}$  wurde nach bekannten Verfahren zu einem Rohr extrudiert und durch sich mitbewegende Hohlformen mit einer Wellenprofilierung versehen. Die Wanddicke des Wellrohres betrug  $0,6 \text{ mm}$  und der Innendurchmesser  $7,2 \text{ mm}$ .

Dieses Wellrohr wurde in den Querspritzkopf eines Extruders eingeführt und mit einem Weich-PVC der Zusammensetzung

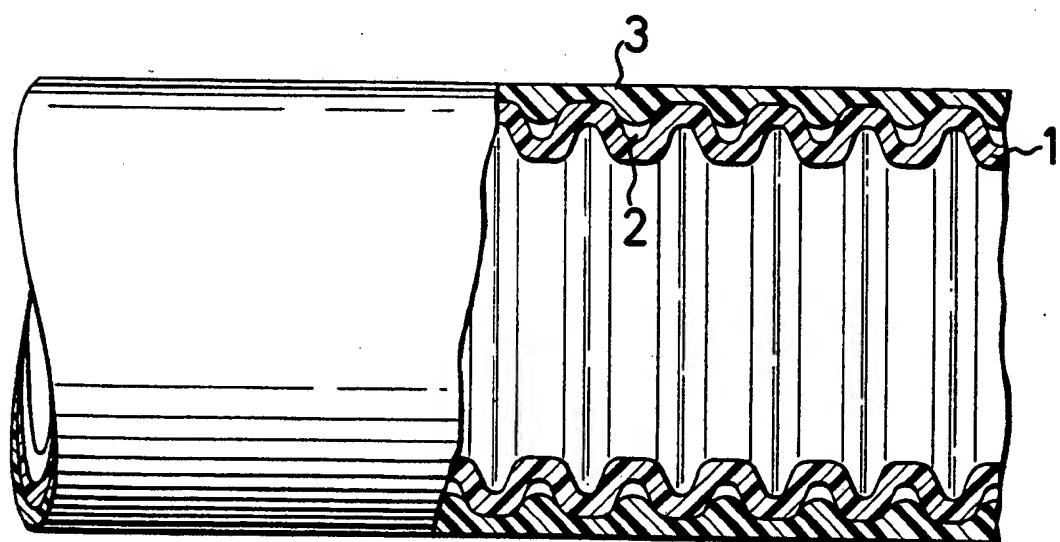
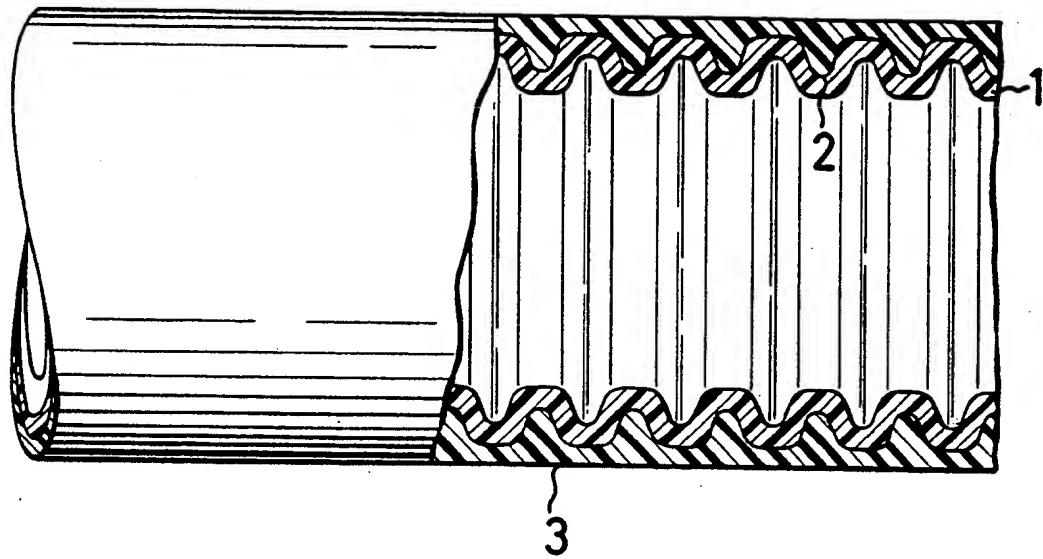
35                   65 Gewichtsteile Polyvinylchlorid K-Wert 70  
                  33 Gewichtsteile Trikresylphosphat  
                  2 Gewichtsteile Epoxydweichmacher  
                  1 Gewichtsteil Barium-Cadmium-Stabilisator (fest)  
                  0,1 Gewichtsteile Esterwachs  
                  0,1 Gewichtsteile Stearinsäure  
                  0,5 Gewichtsteile Ruß

kontinuierlich ummantelt. Das Mantelrohr aus Weich-PVC hatte eine Wanddicke von 1 mm und umhüllte das Wellrohr fugenlos.

- 5 Die nach diesem Beispiel 2 als Verbundsystem hergestellte Kraftstoffleitung entsprach allen Anforderungen, die nach DIN 73378 an "Rohre aus Polyamid für Kraftfahrzeuge" gestellt werden. Ihr kleinster Biegeradius betrug 2 cm und zeigte im übrigen die gleichen Vorteile wie die  
10 Kraftstoffleitung gemäß Beispiel 1.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Kraftstoffleitung aus einem flexiblen, thermoplastischen Kunststoffverbundsystem, dadurch gekennzeichnet, daß ein inneres Kunststoff-Wellrohr aus Polyoxymethylen oder aus thermoplastischem Polyester mit einem 5 äußeren Kunststoff-Mantelrohr aus Weich-Polyvinylchlorid umhüllt ist.
2. Kraftstoffleitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Weich-Polyvinylchlorid 25 bis 35 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, an Weichmacher enthält.
3. Kraftstoffleitung nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt des Weich-Polyvinylchlorids an Ruß.
- 15 4. Vorrichtung, welche die Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 1 bis 3 enthält.

**FIG. 1****FIG. 2**



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CP) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 1 510 994</u> (BOSCH) + Figuren 1,2; Patentansprüche 1,2 + -- <u>US - A - 3 904 111</u> ((AB VOLVO)) + Figur 1; Patentanspruch 1 + -- <u>US - A - 3 974 862</u> (GUTEHOFFNUNGS- HÜTTE) + Spalte 2, Zeilen 15-23 + -- <u>DE - A1 - 2 519 492</u> (I.PIRELLI) + Gesamt + -- <u>US - A - 3 130 753</u> (MONNEN) + Spalte 2, Zeilen 15,16; Figur 2 + -- <u>DE - B2 - 2 252 686</u> (LABOFINA) + Spalte 1, Zeilen 65-68 + -- <u>DE - A - 2 228 677</u> (A.C.I.) + Beispiele 1,3 + ----	1	F 16 L 11/11 F 02 M 37/00 B 32 B 1/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CP) 3
			F 16 L 11/00 F 02 M 37/00 F 02 M 55/00 C 08 L 27/00 B 32 B 1/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN.	23-01-1980	PIPPAN	